

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4193962号
(P4193962)

(45) 発行日 平成20年12月10日(2008.12.10)

(24) 登録日 平成20年10月3日(2008.10.3)

(51) Int.CI.

H 01 L 31/04 (2006.01)

F 1

H 01 L 31/04

H

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-333718 (P2000-333718)
 (22) 出願日 平成12年10月31日 (2000.10.31)
 (65) 公開番号 特開2002-141525 (P2002-141525A)
 (43) 公開日 平成14年5月17日 (2002.5.17)
 審査請求日 平成16年5月26日 (2004.5.26)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許
 出願 (平成12年度、通商産業省、NEDO委託研究 (薄膜太陽電池の製造技術開発)、産業再生法第30条の適用を受けるもの)

前置審査

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (73) 特許権者 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 (73) 特許権者 500132638
 松田 彰久
 茨城県つくば市梅園1丁目1番1中央第2
 独立行政法人産業技術総合研究所内
 (73) 特許権者 500132649
 近藤 道雄
 茨城県つくば市梅園1丁目1番1中央第2
 独立行政法人産業技術総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】太陽電池用基板および薄膜太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一つの表面が凹凸化されており、該凹凸面の反対側から光が入射する太陽電池用基板であって、

原子間力顕微鏡により上記凹凸を測定することによって得られる凹凸の高さの二乗平均値 RMS、原子間力顕微鏡により上記凹凸を測定することによって得られる凹凸面の表面形状波形曲線をフーリエ変換した際に得られる正弦型曲線の最頻出波長 W、および原子間力顕微鏡により測定した凹凸の平均線と原子間力顕微鏡により測定した凹凸のうち平均的な凹凸の凹凸面とのなす角を tan とした場合の tan は、以下の式：

$$\tan = 2 \text{ RMS} / (W / 2) = 4 \text{ RMS} / W$$

10

に表されるものであり、

上記 RMS が 28 nm ~ 40 nm の範囲になるように設定されていると共に、上記 tan が 0.08 ~ 0.23 の範囲に設定されており、

上記凹凸の一部である穴は、直径が 200 nm ~ 1400 nm の範囲である略半球状または円錐状の形状を有していることを特徴とする太陽電池用基板。

【請求項2】

上記穴は、直径が 400 nm ~ 1000 nm の範囲である略半球状または円錐状の形状を有することを特徴とする請求項1に記載の太陽電池用基板。

【請求項3】

上記凹凸が透明導電性の材料からなるものであることを特徴とする請求項1または2に

20

記載の太陽電池用基板。

【請求項 4】

上記透明導電性の材料からなるものは、主として酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項 3 に記載の太陽電池用基板。

【請求項 5】

上記凹凸は、上記透明導電性の材料からなるものに対してエッチングが行われることにより形成されることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の太陽電池用基板。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の太陽電池用基板を備え、該太陽電池用基板に少なくとも一つの光電変換素子からなる光電変換層が設けられていることを特徴とする薄膜太陽電池。

10

【請求項 7】

上記光電変換層の、太陽電池用基板と接する上記表面と反対側の表面は凹凸化されており、

原子間力顕微鏡により上記凹凸を測定することによって得られる凹凸の高さの二乗平均値 RMS、原子間力顕微鏡により上記凹凸を測定することによって得られる凹凸面の表面形状波形曲線をフーリエ変換した際に得られる正弦型曲線の最頻出波長 W、および原子間力顕微鏡により測定した凹凸の平均線と原子間力顕微鏡により測定した凹凸のうち平均的な凹凸の凹凸面とのなす角をとした場合の tan は、以下の式：

$$\tan = 2 \text{ RMS} / (W / 2) = 4 \text{ RMS} / W$$

20

に表されるものであり、

上記 RMS が 18 nm ~ 26 nm の範囲になるように設定されていると共に、上記 tan が 0.06 ~ 0.09 の範囲に設定されていることを特徴とする請求項 6 に記載の薄膜太陽電池。

【請求項 8】

前記光電変換層のうち、少なくとも 1 つの光電変換素子における活性層は結晶質シリコンまたはシリコン合金からなることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の薄膜太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明は、安定かつ高い光電変換効率を有する太陽電池を、安価に製造することを可能にする太陽電池用基板および薄膜太陽電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

石油等の化石燃料は、将来の需給が懸念されており、かつ地球温暖化現象の原因となり、二酸化炭素排出の問題がある。近年、石油等の化石燃料の代替エネルギー源として、太陽電池が注目されている。

【0003】

この太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する光電変換層に p-n 接合を有する半導体を備えている。この p-n 接合を有する半導体として、一般的にはシリコンが最もよく用いられている。光電変換効率の観点からいうと、この半導体には、単結晶シリコンを用いることが好ましい。しかし、単結晶シリコンを用いた半導体は、原料供給や大面積化、低コスト化の問題を有している。

40

【0004】

一方、大面積化および低コスト化を実現するのに有利な材料として、非晶質のアモルファスシリコンを光電変換層として用いた薄膜太陽電池が実用化されている。さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定した光電変換効率と、アモルファスシリコン太陽電池レベルの大面積化、低コスト化とを兼ね備えた太陽電池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。特にアモルファスシリコンの場合と同様

50

の化学的気相成長法（以下、CVD法とする）による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽電池（以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする）が注目されている。

【0005】

なお、以下の記載において、特に注意する事がない限り、「結晶質」という用語の意味する状態として、「単結晶」および「多結晶」といった実質的に結晶のみからなる状態だけでなく、「微結晶」あるいは「マイクロクリスタル」と呼ばれる結晶成分と非晶質成分が混在した状態のものも含んでいる。

【0006】

高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を実現する上で、重要な要素となる技術の1つに光閉込がある。光閉込とは、光電変換層に接する透明導電膜あるいは金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

【0007】

例えば、特許公報である特許第1681183号公報または特許第2862174号公報には、ガラス基板上に形成した透明導電膜の粒径や凹凸の大きさを規定した太陽電池用基板の例が開示されている。

【0008】

この光閉込による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を薄くする効果をもたらす。これにより、アモルファスシリコン太陽電池の場合には、Staeble-Wronski効果に起因する光劣化を抑制することになる。

【0009】

さらに、結晶質シリコン太陽電池は、光吸収特性のために、アモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍の数μmオーダーもの厚さが必要とされていた。しかし、光閉込効果を利用して、光電変換効率を上げた場合には、結晶質シリコン太陽電池であっても、大幅な製膜時間の減少をもたらすことになる。

【0010】

すなわち、光閉込は薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化、低コスト化の全てを解決する手段として必須の技術である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上述のような従来の結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、現在までのところ、精力的な研究開発が行われているにも関わらず、アモルファスシリコン太陽電池の光電変換効率と比較して、同等レベルまでしか達していない。

【0012】

H. Yamamoto et al., PVSEC-11, Sapporo, Japan, 1999において、以下のような報告がなされている。

【0013】

ガラス表面上に微視的な凹凸を有する酸化錫を積層したAshi-U基板上に、プラズマCVD法により微結晶シリコンを形成した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長する。そして、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることで、多量の欠陥が発生してしまう。このような欠陥は、キャリア（電子および正孔）の再結合の中心となり、光電変換効率を著しく劣化させるので、極力排除しなければならない。

【0014】

H. Yamamotoらは、同時に以下のような報告も行っている。

【0015】

表面に凹凸層を有する酸化錫の上に、さらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の大きさを小さくした場合、酸化錫のみの場合と同様に、酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長し、異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかる。しかし、それらの

10

20

30

40

50

方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなる。

【0016】

しかるに、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するためには、基板表面の凹凸ができるだけ小さくすればよいのは明らかである。しかしながら、上述したように光閉込は薄膜太陽電池に必須の技術であり、実用化を考えた場合、表面の凹凸をなくす、あるいは小さくすることは回避すべきである。

【0017】

一方、特許第1681183号公報または特許第2862174号公報に開示されているような、表面に凹凸形状を有する透明導電膜が形成された太陽電池用基板は、低コスト化が十分でなく、薄膜太陽電池の普及を妨げる要因の一つとなっている。その解決策として、透明導電膜に酸化亜鉛を使用することが注目されている。酸化亜鉛は、透明導電膜として広く用いられている酸化錫あるいはITOといった材料と比較して安価である。さらには耐プラズマ性が高いという利点を有しており、薄膜太陽電池に用いられる透明導電膜材料として好適である。10

【0018】

酸化亜鉛を薄膜太陽電池用透明導電膜材料として用いた例として、特許第2974485号公報、特許第3072832号公報、特開平11-233800号公報が挙げられる。これらの公報によれば、スパッタリング法により形成した酸化亜鉛層をエッチングして、凹凸形状を設けた薄膜太陽電池が示されている。しかしながら、これらの例は、全てアモルファスシリコン太陽電池用として最適化されたものであって、結晶質シリコン薄膜太陽電池へ適用するにはさらなる改良の余地が残されている。特に、光電変換層に欠陥を導入することなく高い光閉込効果を発現するような基板表面の凹凸の構造については、未だ明らかとはなっていない。20

【0019】

本発明の目的は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、結晶質半導体層中の欠陥密度を増大させることなく十分な光閉込効果を有し、かつ安価に製造できる太陽電池用基板および安定かつ高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】

本発明の太陽電池用基板は、上記課題を解決するために、光電変換層に接する表面が凹凸化されており、該凹凸が形成されている面の反対側から光が入射する太陽電池用基板であって、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が25nm～600nmの範囲になるように設定されていると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.07～0.20の範囲に設定されていることを特徴としている。30

【0021】

上記の発明によれば、太陽電池用基板の表面の凹凸は、光電変換層と接するように設けられているので、上記凹凸に向かって入射された光は、その界面で散乱される。この光の散乱は、光路長を延長させ、その結果、光電変換層での光吸収量が増大する。このように、光が閉じ込められることによって、光電変換効率の向上が可能となる。光電変換効率の向上により、光電変換層の膜厚は薄くなる。これにより、光電変換層に要する製膜時間、及び製造コストを大幅に減少させることが可能となる。40

【0022】

ところで、太陽電池用基板の表面の凹凸は、結晶方位が異なると、その高さによっては結晶同士がぶつかり、これにより欠陥が発生する。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となり、光電変換効率を著しく低下させる。

【0023】

そこで、上記の発明によれば、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が25nm～600nmの範囲になるように設定されていると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.07～0.20の範囲に設定されているので、結晶50

同士がぶつかることを確実に回避できる。それゆえ、欠陥により光電変換効率が劣化することを確実に防止できる。

【0024】

上記凹凸が透明導電性の材料からなるものであることが好ましい。この場合、上記凹凸の透明導電性の材料と光電変換層との界面において、入射光が散乱するため、光の光路長が長くなり、光閉込効果を高めることが可能となる。

【0025】

上記透明導電性の材料からなるものは、主として酸化亜鉛からなることが好ましい。この場合、酸化亜鉛で凹凸を構成することによって、全体として安価に構成できると共に、耐プラズマ性が高く変質しにくくなる。

10

【0026】

上記凹凸は、上記透明導電性の材料からなるものに対してエッチングが行われることにより形成されることが好ましい。この場合、エッチャントの種類、濃度、またはエッチング時間等を適宜変更することによって、透明導電性の材料の表面形状を容易に制御できるので、所望の凹凸が容易に得られる。

【0027】

本発明の他の太陽電池用基板は、上記課題を解決するために、光電変換層に接する表面が凹凸化されているものであって、上記凹凸の一部である穴は、直径が200nm～2000nmの範囲である略半球状または円錐状の形状を有することを特徴としている。上記穴の直径は、400nm～1200nmの範囲であることがより好ましい。この場合、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が25nm～600nmの範囲になると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.07～0.20の範囲になり、結晶同士がぶつかるなどを確実に回避できる。それゆえ、欠陥により光電変換効率が劣化することを確実に防止できる。

20

【0028】

本発明に係る薄膜太陽電池は、上記課題を解決するために、上記の太陽電池用基板を備え、該太陽電池用基板に少なくとも一つの光電変換素子からなる光電変換層が設けられていることを特徴としている。

【0029】

上記の発明によれば、光電変換層中の欠陥を増大させることなく、光閉込効果による光吸収量を増大させることができるとおり、安定かつ高い光電変換効率を有する太陽電池用基板を安価に提供できる。

30

【0030】

上記光電変換層に接する上記表面と反対側の表面は凹凸化されており、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が15nm～600nmの範囲になるように設定されていると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.10～0.30の範囲に設定されていることが好ましい。

【0031】

これにより、光電変換層の両面側に好適な凹凸が設けられることになり、太陽光スペクトル中心の波長450～650nm領域の中波長域に加えて、さらに長い波長域に対しても十分な光閉込効果を生じさせることができる。

40

【0032】

前記光電変換層のうち、少なくとも1つの光電変換素子における活性層は結晶質シリコンまたはシリコン合金からなることがより好ましい。

【0033】

これにより、非晶質であるアモルファスシリコンでは光電変換に利用できない波長700nm以上の波長の長い光まで、十分に光電変換に利用することができる。

【0034】

【発明の実施の形態】

[実施の形態]

50

本発明の薄膜太陽電池に関する実施の一形態について、図1に基づいて説明すれば以下の通りである。

【0035】

本発明の薄膜太陽電池20は、図1に示すように、ガラス基板11a、凹凸表面層11b、p型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13、n型シリコン層14、裏面反射層15、裏面電極16が、この順番で積層されて構成されている。

【0036】

薄膜太陽電池20は、スーパーストレート型と呼ばれるガラス基板11a側から光を入射する薄膜太陽電池である。

【0037】

また、太陽電池用基板11は、ガラス基板11aと凹凸表面層11bとから構成されている。

10

【0038】

ガラス基板11aは、太陽電池用基板11を構成する透明基板である。基板の厚さは、特に限定されるものではないが、構造を支持できる適当な強度や重量を有するように、例えば、0.1～30mm程度であればよい。

【0039】

本実施形態では、この透明基板の材料としてガラスを用いたが、あるいはポリイミドやポリビニルといった200程度の耐熱性を有する樹脂、さらにはそれらが積層されたもの等、種々のものが使用できる。さらには、それらの表面に金属膜、透明導電膜、あるいは絶縁膜等を被覆したものであってもよい。

20

【0040】

凹凸表面層11bは、透明導電性の材料からなり、透明導電性の材料である酸化亜鉛をエッティングすることで形成される。

【0041】

エッティングによって凹凸を形成することで、太陽電池用基板11の表面に透明導電膜を形成している場合、エッチャントの種類、濃度あるいはエッティング時間等を適宜変更することにより、透明導電膜の表面形状を容易に制御することができ、凹凸の高さを示す二乗平均値およびtan θ が予め定めた範囲内の凹凸を形成することが容易になる。

【0042】

30

なお、エッチャントとして酸またはアルカリ溶液を用いることで、従来の製造方法に比べて、より安価に太陽電池用基板11を製造することができる。この際、使用できる酸溶液としては塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過塩素酸等の1種または2種以上の混合物が挙げられるが、この中でも、塩酸、酢酸を使用することが特に好ましい。これらの酸溶液は、例えば0.05～5.0重量%程度の濃度で使用できるが、特に酢酸のような比較的弱い酸の場合には、0.1～5.0重量%程度の濃度で使用するとよい。また、アルカリ溶液としては水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の1種または2種以上の混合物が挙げられるが、この中でも水酸化ナトリウムを使用することが特に好ましい。また、これらのアルカリ溶液は1～10重量%程度の濃度で使用するとよい。

40

【0043】

さらに、凹凸表面層11bに透明導電性の材料を用いることにより、光電変換層21との界面において、薄膜太陽電池20内に入射してきた光は散乱する。よって、光の光路長が長くなり、光閉込効果を高めることができることが可能になる。この結果、光電変換効率が高くなり、光電変換層21の膜厚を薄くすることができる。

【0044】

これにより、結晶質シリコンからなる薄膜太陽電池20の薄膜化が可能になり、製膜時間を大幅に減少させることができる。さらには、光電変換層21を形成する際に、太陽電池用基板11に含まれている不純物が光電変換層21へ取り込まれることを防止することができる。

50

【0045】

また、凹凸表面層11bを形成する透明導電性の材料である酸化亜鉛は、安価であり、耐プラズマ性が高く変質しにくいという特徴を有している。これにより、透明導電膜に広く用いられている酸化錫、酸化インジウムあるいはITOといった材料を用いるよりも、安価で耐プラズマ性の高い太陽電池用基板11を得ることができる。

【0046】

なお、前記透明導電性の材料中に微量の不純物が添加されていてもよい。例えば、酸化亜鉛が主成分である場合には、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムやアルミニウムといった第IIIB族元素、あるいは銅のような第IB族元素が含有されることにより抵抗率が低減するため、電極として使用するのに適している。

10

【0047】

透明導電膜の厚さは薄すぎると、太陽電池としての特性が、均一でなくなる恐れがある。これに対して、透明導電膜が厚すぎると透過率の減少による光電変換効率の低下や、製膜時間の増大によるコストの上昇を引き起こすため、 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度の厚さであることが好ましい。

【0048】

透明導電膜は、例えば、スパッタリング法、常圧CVD法、減圧CVD法、電子ビーム蒸着法、ゾルゲル法、電析法等の公知の方法により作製できる。その中でも特に、スパッタリング法により作製することにより、凹凸表面層11bの光の透過率や抵抗率を、薄膜太陽電池20に適したものに制御することが容易になる。

20

【0049】

ここで、この凹凸表面層11bの表面の凹凸を表す指標として、凹凸高さを示す二乗平均値および凹凸の平均線に対する凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanを使用すると、本実施形態の凹凸表面層11bの二乗平均値は、 $25 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲に設定されており、かつtanが、 $0.07 \sim 0.20$ の範囲に設定されている。

【0050】

上記のような範囲に設定された凹凸表面層11bを形成することにより、太陽電池用基板11の表面の凹凸は、光電変換層21と接するように設けられているので、その界面で光が散乱される。この光の散乱は、光路長を延長させ、その結果、光電変換層21での光吸収量が増大する。このように、光が閉じ込められることによって、光電変換効率の向上が可能となる。光電変換効率の向上により、光電変換層21の膜厚は薄くなる。これにより、光電変換層21に要する製膜時間、および製造コストを大幅に減少させることが可能となる。

30

【0051】

さらに、上記の構成によれば、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が $15 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$ の範囲になるよう設定されていると共に、tanが $0.10 \sim 0.30$ の範囲に設定されている。これにより、光電変換層21を形成する結晶同士がぶつかることを確実に回避できる。それゆえ、欠陥により光電変換効率が劣化することを確実に防止できる。

【0052】

言い換えれば、太陽電池用基板11に少なくとも1層の凹凸表面層11bが形成されており、前記凹凸の二乗平均値が、 25 nm 以上に、かつtanは、 0.07 以上に設定されることにより、十分な光閉込効果が得られる凹凸表面層11bを形成できる。さらに、前記二乗平均値が 600 nm 以下であり、かつtanが 0.20 以下とすることで、凹凸表面層11b上に形成されるシリコン結晶粒がぶつかっても、凹凸の高さおよび方位差が適切であるために、発生する欠陥数の増大を抑制できる。

40

【0053】

なお、本発明の効果をさらに効果的に得るために、凹凸高さの二乗平均値は、 $25 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲であり、かつtanは $0.07 \sim 0.15$ の範囲であればなお良い。この二乗平均値およびtanの条件に当てはまる凹凸を形成することにより、さらに確実に、欠陥数が少なく、光閉込効果の大きい凹凸表面層11bを得ることができる。

50

【0054】

また、太陽電池用基板11表面の凹凸の一部であり、上記凹凸よりも緩やかな凹凸からなる穴は、直径が200～2000nmの範囲である略半球状あるいは円錐上の形状を有している。

【0055】

これにより、凹凸高さの二乗平均値、およびtanについて、上述した好適な範囲の凹凸を有する凹凸表面層11bを再現性よく形成することができる。よって、良好な光閉込効果が得られることから、光電変換効率の高い太陽電池用基板11を得ることができる。

【0056】

なお、前記穴の直径が、400～1200nmの範囲であれば、さらに良好な光閉込効果を得られ、さらに欠陥の少ない凹凸表面層11bを形成できるため、本発明をさらに効果的に実施できる。

【0057】

本実施形態では、前記凹凸表面層11bを形成する手段として、エッチングを用いた。しかし、エッチングに限定される訳ではなく、例えば、平滑な表面を有するガラス基板11a上に、堆積すると同時に、表面に凹凸が形成されるような膜を形成してもよい。凹凸表面層11bを形成する膜は、太陽電池用基板11と同じ材料であっても、または異なる材料であっても構わない。また、太陽電池用基板11の表面に対して、サンドblastのような機械加工を行うことによっても形成可能である。

【0058】

さらに、入射してきた光を電気に変換する、いわゆる光電変換を行う光電変換層21は、p型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13、n型シリコン層14によって形成されている。

【0059】

また、前記光電変換層21の表面は、凹凸形状になっており、i型結晶質シリコン層13からなる凹凸が以下の条件で形成され、この上にn型シリコン層14が積層されている。なお、n型シリコン層14は薄いために、i型結晶質シリコン層13の凹凸形状をそのまま投影していると考えてもよい。上記条件とは、凹凸高さを示す二乗平均値が、15～600nmの範囲に設定され、かつtanが、0.10～0.30の範囲に設定されているというものである。

【0060】

これにより、光電変換層21の両面に好適な凹凸が設けられることになり、さらに、凹凸表面層11bとは異なる条件の凹凸が付加されることで、太陽光スペクトル中心の波長450～650nm領域の中波長域、およびさらに長い波長域のいずれに対しても十分な光閉込効果を生じさせることができる。

【0061】

i型結晶質シリコン層13の表面に前記条件の凹凸を形成する手段としては、例えば、光電変換層21を構成する各半導体膜(p型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13、n型シリコン層14)の堆積と同時に、表面に凹凸が形成されるように光電変換層21を形成してもよい。この際、光電変換層21表面の凹凸の形状は、太陽電池用基板11に設けられている凹凸表面層11bの形状の影響を受けることを考慮して、形成条件を決定すればよい。また、光電変換層21の表面に対して、サンドblastのような機械加工、あるいはエッチングといった化学的加工処理であっても、前記凹凸を形成できる。

【0062】

裏面反射層15は、マグネットロンスパッタリング法により形成された、厚さ50nmの酸化亜鉛からなる薄膜電極である。

【0063】

裏面電極16は、銀を電子ビーム蒸着法により、500nmの厚さに形成したものであり、この裏面電極16と凹凸表面層11bとから、電極17をそれぞれ引き出して、スーパーストレート型の薄膜太陽電池20が構成されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

以上の構成により、光閉込効果を利用して光電変換率が高く、光電変換率を高めるために設けられた凹凸表面層11bの凹凸上に欠陥の少ない光電変換層21を形成できる太陽電池用基板11を得ることができる。さらに、この太陽電池用基板11を用いることで、安価で、光電変換率の高い薄膜太陽電池20を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

なお、本実施形態では、光電変換層21は、1つの光電変換素子からなる例について説明した。しかし、光電変換層21は、複数の光電変換素子から形成されていてもよく、そのうち、少なくとも1つの光電変換素子における活性層（I型層）が、結晶質シリコンまたはシリコン合金で形成されていればよい。そうすれば、アモルファスシリコンでは光電変換に利用できない波長700nm以上の長波長光を十分に利用することができる。10

【 0 0 6 6 】

なお、上記シリコン合金とは、例えば、シリコンに錫が添加された $\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}$ 、およびゲルマニウムが添加された $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 等の材料である。

【 0 0 6 7 】

さらに、本発明の効果を具体的にするために、実施例1～3、比較例、従来例を以下に記す。

【 0 0 6 8 】**（実施例1）**

図1を用いて、太陽電池用基板11および薄膜太陽電池20の作成手順を説明する。なお、説明の便宜上、前記実施の形態にて説明した図面と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。20

【 0 0 6 9 】

表面が平滑なガラス基板11aの1主面上に、マグネットロンスパッタリング法により基板温度150℃で酸化亜鉛を厚さ500nmとなるように形成した。この酸化亜鉛には $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度のガリウムが添加されている。この結果、得られた酸化亜鉛のシート抵抗は10Ωであり、波長800nmの光に対する透過率は80%であった。

【 0 0 7 0 】

続いて酸化亜鉛表面のエッチングを行った。前記酸化亜鉛が被覆されたガラス基板11aを液温25℃の0.5重量%塩酸水溶液に30秒浸した後、表面を純水で十分に洗浄し、凹凸表面層11bを有する太陽電池用基板11を得た。この凹凸表面層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が200～1400nm程度の略半球状の穴が多数形成されていることが分かった。30

【 0 0 7 1 】

この凹凸表面層11bの表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。前記穴の深さ方向形状から、前記穴の形状は略半球状あるいは円錐状であることが分かった。そして、表面形状の特徴を数値で表現するために、凹凸の高さの二乗平均値（RMS）を凹凸高さの指標とした。さらに、表面形状波形曲線をフーリエ変換した際に得られる正弦型曲線の最頻出波長Wを凹凸ピッチの指標とし、表面凹凸の平均線に対する凹凸表面の傾きをとすると、 $\tan = 2 \text{ RMS} / (W/2) = 4 \text{ RMS} / W$ であり、RMSおよびtanの値を凹凸形状の指標とした。この時の凹凸高さの二乗平均値は28nmであり、tanは0.08であった。40

【 0 0 7 2 】

こうして得た太陽電池用基板11上に、13.56MHzの高周波を用いたプラズマCVD法によりp型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13、n型シリコン層14を順に積層した。

【 0 0 7 3 】

p型結晶質シリコン層12は、 SiH_4 ガス3SCCM、 H_2 ガス600SCCM、 H_2 ガスにより5000ppmに調整された B_2H_6 ガス1SCCM、製膜室圧力200Pa、放電電力25W、基板温度140℃の条件で製膜し、30nmの厚さとした。i型結晶50

質シリコン層13は、 SiH_4 ガス11SCCM、 H_2 ガス350SCCM、製膜室圧力200Pa、放電電力20W、基板温度140°の条件で製膜し、2500nmの厚さとした。 n 型シリコン層14は、 SiH_4 ガス10SCCM、 H_2 ガスにより1000ppmに調整されたPH₃ガス100SCCM、製膜室圧力27Pa、放電電力30W、基板温度180°の条件で製膜し、30nmの厚さとした。

【0074】

プラズマCVD装置(図示せず)から取り出した後、 n 型シリコン層14表面の形状を原子間力顕微鏡により測定したところ、凹凸高さの二乗平均値は18nmであり、 tan は0.06であった。

【0075】

さらに、 n 型シリコン層14の表面に対してX線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111)X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は3.0であった。ここで、実際に得られたX線回折ピークは*i*型結晶質シリコン層13単体の情報ではないが、*i*型結晶質シリコン層13に比べて、*p*型結晶質シリコン層12および*n*型シリコン層14の膜厚は非常に薄い。よって、X線回折法の結果は、*i*型結晶質シリコン層13の結晶配向性を反映しているものとして差し支えない。

【0076】

その後、マグネットロンスパッタリング法により裏面反射層15として酸化亜鉛を厚さ50nmで形成した。さらに、電子ビーム蒸着法により裏面電極16として銀を厚さ500nmで形成し、ガラス基板11a側から光を入射するスーパーストレート型の薄膜太陽電池20とした。

【0077】

この薄膜太陽電池20の、AM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流は25.0mA/cm²、開放電圧は0.524V、形状因子は0.700、光電変換効率は9.17%であった。

【0078】

この結果から、凹凸表面層11bの凹凸高さの二乗平均値=28nm、かつ $tan=0.08$ という凹凸の形状は、以下に示す比較例、従来例と比べて、高い光電変換率が得られることが分かった。また、本実施例のように、凹凸表面層11bの表面の穴の直径が200~1400nmであれば、上記条件の凹凸を有する凹凸表面層11bを形成できることが分かった。

【0079】

また、 n 型シリコン層14の表面の凹凸高さの二乗平均値=18nm、かつ $tan=0.06$ という凹凸の形状が、光閉込効果を得るのに適切な凹凸であるか否かは、以下に示すシリコン層表面の凹凸の形成条件を変えた実施例3の結果から判断する。

【0080】

(実施例2)

本発明の薄膜太陽電池の他の実施例について説明すれば、以下の通りである。

【0081】

なお、説明の便宜上、前記実施の形態にて説明した図面と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

【0082】

本実施例では、太陽電池用基板11の表面のエッティングの際に、太陽電池用基板11を塩酸水溶液に浸す時間を45秒とした以外は、実施例1と同様にして薄膜太陽電池を作製した。これにより、凹凸表面層11bの凹凸の高さが実施例1よりも大きくなることが予想される。

【0083】

光電変換層21の形成前に、凹凸表面層11bの形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が400~1000nm程度の略半球状の穴が多数形成されていることが分かった。

10

20

30

40

50

【0084】

この凹凸表面層11bの形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。本実施例の凹凸表面層11bに形成された穴の形状は、実施例1の場合と同様に略半球状あるいは円錐状であったが、本実施例での凹凸高さの二乗平均値は40nmであり、 \tan は0.13であった。

【0085】

シリコン層からなる光電変換層21形成後に、n型シリコン層14の表面形状を原子間力顕微鏡により測定したところ、凹凸高さの二乗平均値は20nmであり、 \tan は0.06であった。

【0086】

さらに、光電変換層21の形成後にX線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111)X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は2.8であり、実施例1の場合とほぼ同値である。

【0087】

この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流は25.4mA/cm²、開放電圧は0.527V、形状因子は0.701、光電変換効率は9.38%であった。

【0088】

この結果から、凹凸表面層11bの凹凸形成条件を変えた本実施例において、凹凸高さの二乗平均値=40nm、かつ \tan =0.23という凹凸表面層11bの形状により、実施例1の凹凸形状よりも高い光電変換率が得られることが分かった。

【0089】

なお、凹凸高さの二乗平均値=20nm、かつ \tan =0.06というn型シリコン層14の凹凸の形状が、良好な光閉込効果を得るために適切であるかどうかは、実施例1と同様に、以下の実施例3の結果から判断する。

【0090】

(実施例3)

本発明の薄膜太陽電池のさらに他の実施例について説明すれば、以下の通りである。なお、説明の便宜上、前記実施の形態にて説明した図面と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

【0091】

本実施例では、i型結晶質シリコン層13形成の際に、SiH₄ガスを250SCCMとすること以外は、実施例2と同様にして薄膜太陽電池20を作製した。これにより、i型結晶質シリコン層13の表面の凹凸高さが大きくなることが予想される。

【0092】

シリコン層からなる光電変換層21形成後に、i型結晶質シリコン層13の表面の凹凸形状を投影するn型シリコン層14表面の形状を原子間力顕微鏡により測定したところ、凹凸高さの二乗平均値は26nmであり、 \tan は0.09であった。

【0093】

さらにX線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111)X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は3.2であり、実施例1および2の場合とほぼ同値であった。

【0094】

この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流は26.8mA/cm²、開放電圧は0.525V、形状因子は0.702、光電変換効率は9.88%であった。

【0095】

この結果を、実施例1、2の場合と比較すると、開放電圧および形状因子にはほとんど差がないことが分かる。これに対して、短絡電流の増大により、光電変換効率が向上していることが分かる。これはn型シリコン層14表面の形状が、長波長光の光閉込に好適なも

10

20

30

40

50

のとなっているためであると考えられる。

【0096】

この結果から、n型シリコン層14の表面の凹凸高さの二乗平均値 = 26、かつ $tan = 0.09$ というn型シリコン層14の表面の凹凸の形成条件により、実施例1および2よりも高い光電変換効率が得られることが分かった。

【0097】

(比較例)

本発明の薄膜太陽電池の比較例について説明すれば、以下の通りである。

【0098】

本比較例では、基板表面のエッティングの際に、基板を塩酸水溶液に浸す時間を15秒とした以外は実施例1と同様にして薄膜太陽電池を作製した。これにより、上記各実施例よりも凹凸表面層の凹凸高さが小さくなることが予想される。10

【0099】

シリコン層からなる光電変換層の形成前に、凹凸表面層の形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が50~200nm程度の略半球状の穴が形成されていることが分かった。しかしながら、形状が穴であると明瞭に判別できる穴の数は、実施例1および2の場合より少なかった。

【0100】

この凹凸表面層の形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。本実施例の凹凸表面層に形成された穴の形状は、実施例1の場合と同様に略半球状あるいは円錐状であったが、本実施例での凹凸高さの二乗平均値は12nmであり、 tan は0.05であった。20

【0101】

さらに、光電変換層を形成後にX線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 I_{220} と(111)X線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220}/I_{111} は3.2であり、実施例1~3の場合とほぼ同値である。

【0102】

この薄膜太陽電池のAM1.5(100mW/cm²)照射条件下における電流-電圧特性を測定したところ、短絡電流は22.9mA/cm²、開放電圧は0.520V、形状因子は0.699、光電変換効率は8.32%であった。30

【0103】

実施例1~3の場合と比較すると、開放電圧および形状因子の値はほとんど変化していないが、短絡電流の値が減少していることが分かる。すなわち、エッティング時間が不十分であるために、太陽電池用基板表面の凹凸構造が光閉込効果を発するには不十分なものであることを意味している。

【0104】

この結果から、凹凸表面層の凹凸高さの二乗平均値 = 12nmおよび $tan = 0.05$ の凹凸形成条件では、良好な光閉込効果を有する凹凸表面層を得られないことが分かった。また、凹凸表面層表面の穴の直径が50~200nmでは、上記と同様に、良好な光閉込効果を有する凹凸表面層を得られないことが分かった。40

【0105】

(従来例)

本発明の薄膜太陽電池の効果をより明確にするために、従来の薄膜太陽電池について説明すれば、以下の通りである。

【0106】

表面が平滑なガラス基板上に常圧CVD法により、表面凹凸を有する酸化錫を形成した基板(商品名Asahi-U)の上に、電子ビーム蒸着法により基板温度150で裏面電極として銀を厚さ500nmとなるように形成した。さらに、マグネットロンスパッタリング法により基板温度150で酸化亜鉛を厚さ50nmに形成することで、凹凸表面層を有する薄膜太陽電池を作製した。50

【0107】

なお、酸化亜鉛は結晶質シリコン層形成中に水素プラズマにより生じる酸化錫の還元反応を防止するために設けられている。

【0108】

この太陽電池用基板の凹凸表面層の形状を詳細に調べるために、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。本従来例の凹凸表面層の形状は公知であるピラミッド型であり、凹凸高さの二乗平均値は 42 nm であり、 $\tan \theta$ は 0.31 であった。

【0109】

シリコン層からなる光電変換層を形成後に X 線回折法を行ったところ、(220) X 線回折ピークの積分強度 I_{220} と (111) X 線回折ピークの積分強度 I_{111} の比 I_{220} / I_{111} は 1.5 であった。10

【0110】

この薄膜太陽電池の AM1.5 (100 mW/cm²) 照射条件下における電流 - 電圧特性を測定したところ、短絡電流は 24.7 mA/cm²、開放電圧は 0.517 V、形状因子は 0.692、光電変換効率は 8.84 % であった。

【0111】

実施例 1 ~ 3 の場合と比較すると、短絡電流、開放電圧、形状因子のいずれも値が低下していることが分かる。

【0112】

X 線回折法の結果と併せて考えると、従来からある基板表面凹凸の構造では結晶質シリコン層の形成中に多量の欠陥が導入されてしまうので、結晶質シリコン薄膜太陽電池に適していないことを意味している。よって、従来の方法により形成された凹凸表面層の凹凸(二乗平均値 = 42 nm、 $\tan \theta$ = 0.31) では、良好な光閉込効果は得られず、光電変換効率の高い薄膜太陽電池は得られないことがわかった。20

【0113】

上記凹凸表面層の欠陥を少なくし、良好な光閉込効果を有する凹凸表面層を得るために、本従来例の結果よりも凹凸の高さあるいは方位差を小さくするのが好ましいと思われる。

【0114】

以上の実施例 1 ~ 3、比較例、従来例の各結果から、凹凸表面層 11 b の凹凸高さの二乗平均値が、25 ~ 600 nm の範囲であり、かつ $\tan \theta$ が、0.07 ~ 0.20 の範囲であれば、良好な光閉込効果を有する凹凸を形成できることが分かった。30

【0115】

また、凹凸表面層 11 b の凹凸の一部である穴の直径は、200 ~ 2000 nm であれば、上記の凹凸形状の条件に適した凹凸を形成できることが分かった。

【0116】

さらに、n 型シリコン層 14 表面の凹凸高さの二乗平均値は、15 ~ 600 nm の範囲であり、かつ $\tan \theta$ が、0.10 ~ 0.30 の範囲であれば、さらに良好な光閉込効果の得られる凹凸を有する薄膜太陽電池 20 を提供できることが分かった。

【0117】

よって、本発明の太陽電池用基板 11 の表面凹凸の構造により、光電変換層 21 の形成中に多量の欠陥が導入されることなく、高い光電変換効率を有する薄膜太陽電池 20 を提供できることが明らかとなった。40

【0118】**【発明の効果】**

本発明の太陽電池用基板は、上記のように、光電変換層に接する表面が凹凸化されており、該凹凸が形成されている面の反対側から光が入射する太陽電池用基板であって、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が 25 nm ~ 600 nm の範囲になるように設定されていると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角を θ としたときの $\tan \theta$ が 0.07 ~ 0.20 の範囲に設定されている構成である。50

【0119】

本発明によれば、光閉込効果が高くなり、光電変換効率の向上した太陽電池用基板が得られるという効果を奏する。光電変換効率の向上により、光電変換層の膜厚は薄くなる。これにより、光電変換層に要する製膜時間、及び製造コストを大幅に減少させることができるとなる。さらに、欠陥により光電変換効率が劣化することを確実に防止できる。

【0120】

上記凹凸が透明導電性の材料からなることにより、上記凹凸の透明導電性の材料と光電変換層との界面において、入射光が散乱するため、光の光路長が長くなり、光閉込効果を高めることができるとなるという効果を奏する。

【0121】

上記透明導電性の材料からなるものは、主として酸化亜鉛からなることにより酸化亜鉛で凹凸を構成することによって、全体として安価に構成できると共に、耐プラズマ性が高く変質しにくくなるという効果を奏する。

10

【0122】

上記凹凸は、上記透明導電性の材料からなるものに対してエッティングが行われることにより形成されることにより、エッチャントの種類、濃度、またはエッティング時間等を適宜変更することによって、透明導電性の材料の表面形状を容易に制御できるので、所望の凹凸が容易に得られるという効果を奏する。

【0123】

本発明の他の太陽電池用基板は、上記のように、光電変換層に接する表面が凹凸化されているものであって、上記穴は、直径が200nm～2000nmの範囲である略半球状または円錐状の形状を有している構成である。

20

【0124】

本発明によれば、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が25nm～600nmの範囲になると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.07～0.20の範囲になり、結晶同士がぶつかることを確実に回避できる。それゆえ、欠陥により光電変換効率が劣化することを確実に防止できるという効果を奏する。

【0125】

また、上記穴の直径は、400nm～1200nmの範囲であることにより、上記と同様の効果をさらに確実に得ることができるという効果を奏する。

30

【0126】

本発明に係る薄膜太陽電池は、上記のように、上記の太陽電池用基板を備え、該太陽電池用基板に少なくとも一つの光電変換素子からなる光電変換層が設けられている構成である。

【0127】

本発明によれば、光電変換層中の欠陥を増大させることなく、光閉込効果による光吸収量を増大させることができるとなり、安定かつ高い光電変換効率を有する太陽電池用基板を安価に提供できるという効果を奏する。

【0128】

上記光電変換層に接する上記表面と反対側の表面は凹凸化されており、上記凹凸の高さは、その二乗平均値が15nm～600nmの範囲になるように設定されていると共に、上記凹凸の平均線に対する該凹凸表面の傾斜角をとしたときのtanが0.10～0.30の範囲に設定されていることが好ましい。

40

【0129】

これにより、光電変換層の両面に好適な凹凸が設けられることになり、太陽光スペクトル中心の波長450～650nm領域の中波長域に加えて、さらに長い波長域に対しても十分な光閉込効果を生じさせることができるという効果を奏する。

【0130】

上記光電変換層のうち、少なくとも1つの光電変換素子における活性層は結晶質シリコンまたはシリコン合金からなることにより、非晶質であるアモルファスシリコンでは光電変

50

換に利用できない波長 700 nm 以上の波長の長い光まで、十分に光電変換に利用することができるという効果を奏する。

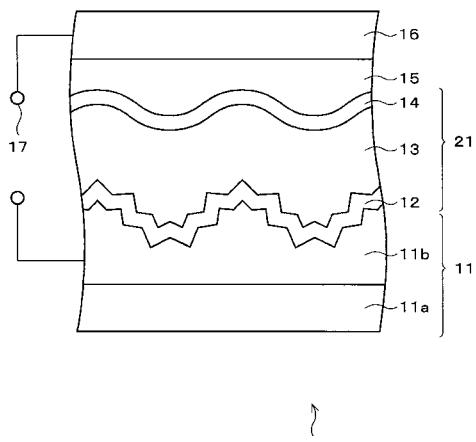
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の薄膜太陽電池の構造を示す模式図である。

【符号の説明】

1 1	太陽電池用基板	
1 1 a	ガラス基板	
1 1 b	凹凸表面層	
1 2	p 型結晶質シリコン層	10
1 3	i 型結晶質シリコン層	
1 4	n 型シリコン層	
1 5	裏面反射層	
1 6	裏面電極	
1 7	電極	
2 0	薄膜太陽電池	
2 1	光電変換層	

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100080034
弁理士 原 謙三

(72)発明者 和田 健司
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72)発明者 奈須野 善之
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株式会社内

(72)発明者 近藤 道雄
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72)発明者 松田 彰久
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

審査官 加藤 万里子

(56)参考文献 特開2000-058892 (JP, A)
特開2000-294812 (JP, A)
特開2000-133828 (JP, A)
特開2000-012880 (JP, A)
特開昭60-049679 (JP, A)
特開平10-065197 (JP, A)
特開平10-229212 (JP, A)
特開平09-246582 (JP, A)
特開昭59-152676 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078